

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN UTILIZANDO EL DOWFAX C10-L COMO TENSOACTIVO.

L. Farías Cepeda, J. Herrera Ordóñez*

*Centro de Investigación en Química Aplicada, Bulevar Enrique Reyna 140, Saltillo, Coahuila, 2525, México.
jordonez@ciqua.mx*

Se estudió la polimerización en emulsión del estireno a 50°C arriba de CMC utilizando un tensoactivo de doble carga (Dowfax C10-L). Se realizaron diferentes polimerizaciones variando la concentración inicial de tensoactivo (S_0), iniciador (I_0) y monómero (M_0) con la finalidad de observar su efecto en la cinética de polimerización. Se encontró que el efecto de M_0 en la evolución del peso molecular no sigue el comportamiento convencional. El efecto de S_0 en la velocidad de polimerización fue el comportamiento típico. Al analizar la el numero final de partículas (N_f) obtenido por DLS contra S_0 se encontró que no siguen el comportamiento predicho por Smith-Ewart (S-E). Se obtuvo que la dependencia de N con S_0 es de 1.1 mientras que el de S-E es de 0.6. El alto valor de la dependencia obtenida en este trabajo puede ser producto de la desorción de radicales monoméricos, los cuales pueden formar partículas nuevas. Por otra parte al analizar las distribuciones de tamaño de partícula (DTP) por AF⁴ se encontró que a bajas conversiones las distribuciones son bimodales o bien presentan un sesgo, lo que sugiere efectivamente la existencia de desorción significativa de radicales monoméricos y que estos están formando partículas nuevas.

Introducción.

El sistema de Polimerización en Emulsión (PE) convencional está formado por cuatro componentes fundamentales: agua como medio de dispersión, monómero, agente emulsificante e iniciador soluble en agua. Una característica muy importante de este tipo de polimerización es que la reacción de polimerización se lleva a cabo en las micelas de emulsificante hinchadas con monómero cuando un radical migra de la fase acuosa a la micela¹, la cual se convierte en partícula de polímero. A demás de proveer los sitios de nucleación, el tensoactivo tiene otro papel muy importante: el de proporcionar estabilidad coloidal a las partículas. La mayoría de los tensoactivos utilizados hasta el momento poseen un solo anión por molécula; sin embargo, existen tensoactivos como los "DOWFAX" que poseen dos aniones por molécula. Los Dowfax, son éteres difenilo disulfonados con una cadena hidrófoba que varia entre los 6 y 16 carbonos ya sea lineal o ramificada y presentan una concentración micelar critica (CMC) mucho menor a la

del dodecil sulfato de sodio (SDS). Debido a estas características de los Dowfax, se espera obtener un efecto en la cinética de la polimerización. A pesar de que son utilizados mundialmente^{2,3,4,5}, no se han realizado estudios del efecto de este tipo de tensoactivos en la cinética de la PE. Vanderhoff y col.⁶ estudiaron el efecto de la longitud de cadena alquílica de este tipo de tensoactivos en las propiedades finales del látex, un copolímero de estireno-butadieno, tales como contenido de coagulo y tamaño final de partícula; pero no reportan resultados experimentales de la evolución de la conversión (X), número final de partículas (N_f) y pesos moleculares (M_n).

Parte Experimental.

Se llevaron a cabo polimerizaciones en emulsión por lotes de manera convencional, en un reactor de vidrio cilíndrico de 10 cm de diámetro. Se utilizó un sistema de control por computadora mediante el cual se mantuvo la temperatura de reacción a 50±0.5 °C. Para todas las polimerizaciones se utilizo: estireno (St) destilado a vacío

(Aldrich), agua destilada-desionizada, persulfato de potasio (KPS) (Aldrich) como iniciador y como tensoactivo se utilizó Dowfax C-10L, (Dow Chemical Co.), los cuales fueron utilizados tal cual se recibieron. Se tomaron muestras del reactor durante toda la reacción para gravimetría, determinaciones de Mn y DTP para calcular N_f . La CMC y el área específica (a_s) se determinaron mediante tensiometría utilizando el método del anillo de duNouy, el tamaño de partícula (D_p) fue determinado por dispersión de luz dinámica (DLS) y por fraccionamiento por flujo bajo un campo de flujo asimétrico (AF⁴) y los pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando tetrahidrofurano (THF) como eluyente.

Resultados y Discusión.

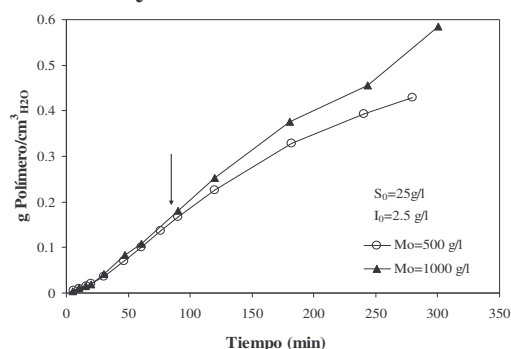


Figura 1. Evolución de la conversión en función de los gramos de polímero formado. La flecha indica el fin del intervalo II para la corrida $M_0 = 500$ g/l.

En la Figura 1 se muestra el efecto M_0 en la evolución de la conversión (X) expresada en gramos de polímero producido. En ésta se observa que a bajas X la cantidad de polímero producido es prácticamente la misma hasta alrededor de los 70 min. y después se separan las curvas conforme avanza la polimerización. Se obtuvo el mismo comportamiento para la evolución de la tensión superficial (γ_s) y D_p . Este traslape de las curvas a bajas conversiones se debe a que M_0 no afecta la formación de

partículas, ya que el número de éstas lo determinan S_0 e I_0 .

Al seguir la evolución del peso molecular (Figura 2), se encontró que las curvas se separan de manera muy marcada desde los 20 min. aproximadamente, en contraste con las curvas de X, R_p , D_p y γ_s que se separan suavemente a un tiempo posterior.

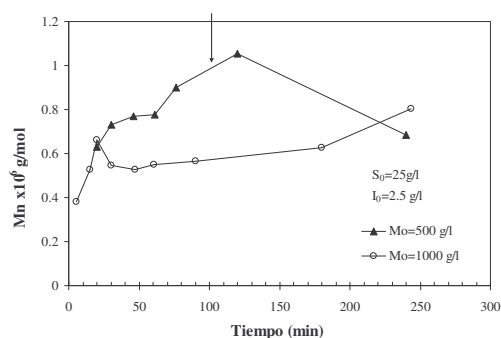


Figura 2. Evolución del peso molecular en función del tiempo. La flecha indica el fin del intervalo II para la corrida $M_0 = 500$ g/l.

Una posible causa de dicho comportamiento podría ser que, en la corrida de $M_0 = 1000$ g/l, la mayor viscosidad de la mezcla junto con la menor disponibilidad de tensoactivo durante el intervalo II no permitieron mantener un tamaño de gota adecuado, de tal manera que la rapidez de transferencia de monómero de las gotas a las partículas no fue suficiente para mantenerlas hinchadas en su valor de saturación. Esta deficiencia de monómero en los sitios de polimerización explicaría la disminución de Mn. Sin embargo, no está claro porque dicha deficiencia de monómero no se manifiesta de manera tan marcada en la curva de conversión. Probablemente la disminución de la concentración de monómero (C_M) provoque una disminución del coeficiente de terminación y que entonces se incremente el número promedio de radicales compensando de esta forma la disminución de C_M .

Además se analizó la dependencia (α) de N_f con respecto a S_0 , donde se encontraron algunas peculiaridades que se describen y discuten a continuación. Se encontró que el valor de α , de acuerdo con las mediciones DLS, es de 1.16 aproximadamente (Figura 3); en contraste con la teoría de Smith – Ewart⁷ (S-E) la cual establece un valor de α de 0.6. Esta teoría fue desarrollada para sistemas con monómeros de baja solubilidad en agua como el St y considerando que los radicales monoméricos que se desorben de las partículas (producidos por transferencia de cadena al monómero), no contribuyen en la nucleación. Se han reportado algunas desviaciones al comportamiento de la teoría de S-E para monómeros más solubles que el St, como el acetato de vinilo (VAc), para el cual Nomura⁸ encontró la relación siguiente:

$$N \propto (I_0)^{0.04} (S_0)^{0.94} \quad \text{ó} \quad [1]$$

$$N \propto (I_0)^{1-\alpha} (S_0)^\alpha$$

La diferencia de los exponentes es una característica común cuando la desorción / reabsorción se vuelve importante. El valor de α se incrementa con la desorción y reabsorción de radicales. Esto provoca un incremento en N porque los radicales desorbidos pueden producir partículas nuevas, mientras que la R_p disminuye por el alto grado de desorción, lo cual ocasiona que el número de radicales promedio por partícula (\bar{n}) sea mucho menor que 0.5.

Los Dowfax al tener valores de CMC relativamente más bajos que el SDS producen una mayor concentración de micelas, si la comparación se lleva a cabo a las mismas proporciones de ambos tipos de tensoactivos. Hay que recordar que en la polimerización en emulsión existe una competencia por la captura de radicales

entre las micelas y las partículas. Al haber muchas micelas, tanto la captura en las micelas, como la desorción de radicales monoméricos de las partículas recién formadas, se favorece debido a que el tamaño de la partícula es muy pequeño. Por lo tanto, cuanto mayor sea el valor de S_0 , los radicales desorbidos juegan un papel más importante en la nucleación lo que explica porque se obtiene un valor de $\alpha > 0.6$.

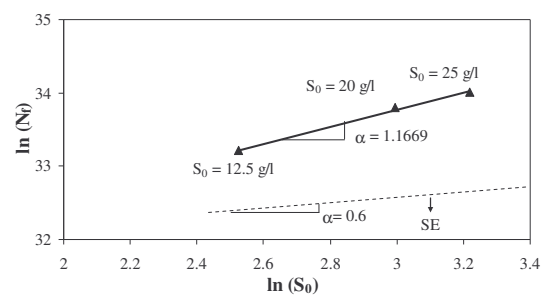


Figura 3. Dependencia del número final de partículas con la concentración inicial de Dowfax C10L con base en mediciones de DLS.

Al analizar la DTP obtenida por AF⁴ se encontró que a bajas conversiones las distribuciones son bimodales o bien presentan un sesgo (Figura 4), lo que sugiere la existencia de desorción significativa de radicales monoméricos y que estos están formando partículas nuevas. El argumento es que las partículas más pequeñas tienen una mayor probabilidad que las partículas de mayor tamaño de que su radical se desorba hacia la fase acuosa.⁸ Asimismo, el efecto del tamaño de partícula en la captura es a la inversa, esto es, es más probable que ocurra en partículas grandes que en las pequeñas. Estas condiciones dan lugar a que las partículas que pierden su radical por desorción cesan su crecimiento mientras que las que lo conservan continúan creciendo dando origen eventualmente a DTP bimodales como puede observarse en la Figura 4.

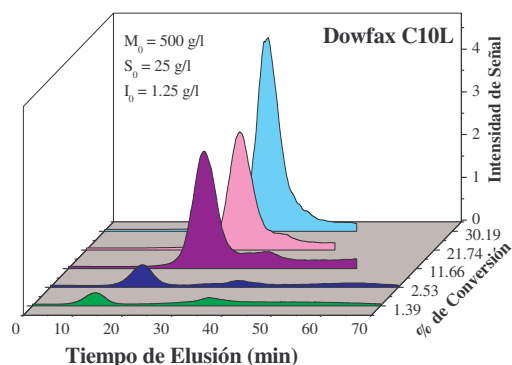


Figura 4. Evolución de la distribución de tamaños de partículas obtenidas mediante AF⁴.

Por otra parte al estudiar el efecto I_0 para algunas de las corridas se presentó un comportamiento fuera de lo convencional. Para las corridas efectuadas con la mayor cantidad de tensoactivo ($S_0 = 25$ g/l) se observó un efecto adverso al aumentar I_0 . Como se puede observar en la Figura 6, la conversión a un determinado tiempo es menor a mayor I_0 . Para las reacciones con $S_0 = 6.25$ g/l, el efecto de I_0 tienen el comportamiento típico.

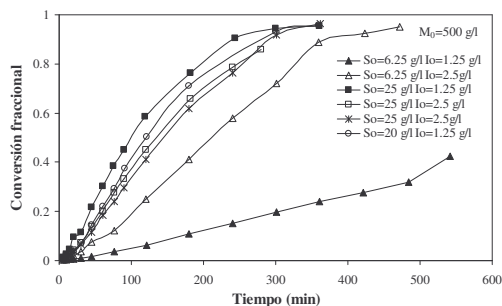


Figura 5. Evolución de la conversión fraccional en función del tiempo de reacción.

En la Figura 6 se muestra la evolución de N para las reacciones donde se utilizó $S_0 = 25$ g/l. Debido al error experimental inherente al método gravimétrico y al límite de resolución de la técnica de DLS, es difícil dar una interpretación cuantitativa a la evolución de N . Sin embargo, de las líneas de tendencia mostradas en la Figura 6 es

claro que éstas se cruzan antes de los 20 min. de reacción. Esto implica que al inicio de la reacción el valor de N es mayor con la concentración de iniciador más alta, lo cual concuerda con el comportamiento convencional. Al avanzar la polimerización ocurre coagulación limitada de partículas de una manera más acentuada cuando $I_0 = 2.5$ g/l, de tal forma que N llega a ser menor con respecto a la corrida con $I_0 = 1.25$ g/l. Esto puede deberse a que la mayor cantidad de iniciador (electrolito), aumenta la fuerza iónica del medio y por lo tanto la coagulación limitada. Al presentarse coagulación disminuye N por lo tanto R_p . Esto explica el comportamiento aparentemente atípico del efecto de I_0 sobre la evolución de la conversión para las corridas efectuadas con $S_0 = 25$ g/l.

Al igual que en la sección anterior se determinó la dependencia de N_f con la I_0 . Estos resultados deben de considerarse como preliminares mientras no se obtenga mayor número de datos que los haga estadísticamente más confiables. En este estudio se encontró que la dependencia del número final de partículas con respecto a I_0 es de aproximadamente 0.3 (Figura 7). Estos valores son menores que el establecido por la teoría de S-E (0.4), la cual fue desarrollada considerando que no hay desorción, por lo tanto, las diferencias entre los resultados de esta sección del trabajo y la teoría de S-E sugieren que la desorción de radicales monoméricos juegan un papel muy importante en la etapa de nucleación de lo sistema en estudio. No obstante el carácter preliminar de los resultados, esto son alentadores ya que muestran congruencia con la dependencia de N con S_0 que se encontró en este trabajo de 1.16, así como con lo reportado por Nomura⁸ como ya se mencionó anteriormente.

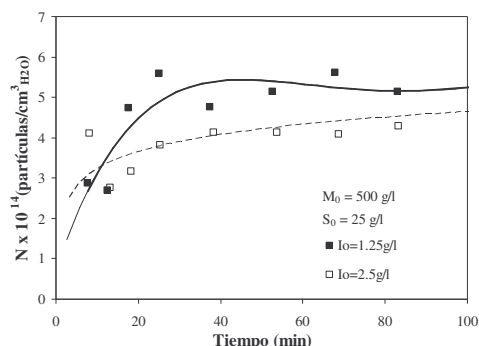


Figura 6. Evolución del número de partículas, para las reacciones realizadas con una concentración de Dowfax C10L de 25 g/l, a diferentes concentraciones de iniciador.

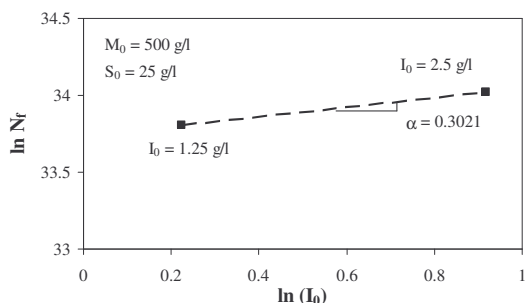


Figura 7. Efecto de la concentración inicial de iniciador en el número final de partículas.

Conclusiones.

Los bajos valores de CMC de estos tensoactivos ocasionan que se tenga una mayor concentración de micelas con respecto al SDS para una determinada cantidad de los mismos. Esto favorece periodos largos de nucleación en los que existe una alta tendencia a la desorción de radicales monoméricos y que por lo tanto la participación de estos en la formación de partículas sea muy importante. Esta hipótesis es consistente con los valores encontrados para la dependencia de N con respecto a S_0 (1.1) e I_0 (0.3), los cuales se desvían hacia arriba y hacia debajo de los valores establecidos en la teoría de Smith – Ewart lo que sugiere que en efecto existe una mayor contribución de los radicales monoméricos en el proceso de nucleación. Este es un resultado importante y fuera de

lo convencional considerando que es ampliamente aceptado que la polimerización en emulsión de estireno debería de ajustarse al comportamiento Smith – Ewart.

Es necesario mayor trabajo experimental para disponer de información estadísticamente más confiable, así como la realización de cálculos de estabilidad coloidal que den mayor soporte a las hipótesis planteadas en este trabajo.

Agradecimientos.

Los autores agradecen el financiamiento de Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México) proyecto N°. J38778-U así como la beca de maestría para L. Farías Cepeda.

Referencias.

1. Harkins, W .D. J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 1428.
2. Parker, H. Y.; Westmoreland, D. G.; Chang, H. R., Macromolecules 1996, 29, 5119.
3. Pan, E.; Sudol, D.; Dimonie, V. L; El-Aasser, M. S. Macromolecules 2001, 34, 481.
4. Pan, E.; Sudol, D.; Dimonie, V. L; El-Aasser, M. S. Macromolecules 2002, 3, 6915.
5. Roy, S.; Devi, S. Polymer 1997, 38(13), 3325.
6. Vanderhoff, J. W.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S.; Settlemeyer, L. A. J. Appl. Polym. Sci. 1990, 41, 1549.
7. Smith, W. V.; Ewart, R. H. J. Chem. Phyc. 1948, 16(6), 592.
8. Nomura, M.; Herada, M.; Eguchi, W.; Nagata, S. Polym. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1976, 24, 102.
9. Herrera-Ordóñez, J., Olayo, R. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2000, 38, 2201.